






Process and plant for purifying spent oil

Patent number: ES2169748T
Publication date: 2002-07-16
Inventor: AUSSILLOUS MARCEL (FR); BRIOT PATRICK (FR);
BIGEARD PIERRE-HENRI (FR); BILLON ALAIN (FR)
Applicant: INST FRANCAIS DU PETROL
Classification:
- international: **C10M175/00; C10M175/00; (IPC1-7): C10M175/00**
- european: C10M175/00D1; C10M175/00E
Application number: ES19950402302T 19951016
Priority number(s): FR19940012448 19941017

Also published as:

 E P0708174 (A1)
 US 5759385 (A1)
 J P8199185 (A)
 F R2725725 (A1)
 E G20615 (A)

m ore >>

Report a data error here

Abstract not available for ES2169748T

Abstract of corresponding document: **US5759385**

The invention concerns a process and plant for purifying spent oil, comprising dehydration, preferably by atmospheric distillation, directly followed by vacuum distillation producing a residue and at least one distilled oil fraction. The vacuum residue directly undergoes solvent extraction and the clarified oil obtained and the distilled oil fraction(s) undergo finishing hydrotreatment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 169 748**

⑤1 Int. Cl.⁷: C10M 175/00

①2

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑧6 Número de solicitud europea: **95402302.4**
⑧6 Fecha de presentación: **16.10.1995**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **0 708 174**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **24.04.1996**

⑤4 Título: **Método e instalación para la purificación de aceites usados.**

③0 Prioridad: **17.10.1994 FR 94.12448**

④5 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.07.2002

④5 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.07.2002

⑦3 Titular/es:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
4, Avenue de Bois Preau
92502 Rueil-Malmaison, FR

⑦2 Inventor/es: **Aussillous, Marcel;**
Briot, Patrick;
Bigéard, Pierre-Henri y
Billon, Alain

⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Método e instalación para la purificación de aceites usados.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y una instalación para la purificación de los aceites usados, es decir, un tratamiento que tiene por objeto producir al menos una base de aceite utilizable de nuevo.

10 Estos aceites son en particular aceites minerales de hidrocarburos, generalmente de origen petrolífero, que contienen la mayor parte de las veces aditivos diversos tales como agentes contra la herrumbre, antioxidantes, emulsionantes, aditivos de viscosidad, etc., aceites que después de un uso más o menos largo en un motor de combustión interna, como agentes de lubricación, han visto modificarse sus propiedades de forma desventajosa y se han transformado en productos tales como residuos carbonosos, productos oxidados, agua, hidrocarburos no quemados, lo que ha conducido a vaciarlos.

15 Los aceites usados contienen múltiples elementos contaminantes puesto que prácticamente todos los grupos de la clasificación periódica pueden estar representados, como lo demuestra el ejemplo más adelante.

20 Además de la variedad de los elementos presentes y la diversidad de sus contenidos en el aceite, es preciso tener en cuenta, para apreciar la dificultad del problema que se ha de resolver, que cada aceite tiene una procedencia particular y por tanto está contaminado diferentemente.

Por ello hay que tratar grandes cantidades de mezclas complejas de aceites.

25 La patente francesa FR 2.301.592 propone un procedimiento de tratamiento de estos aceites que comprende las etapas esenciales siguientes:

30 1) Extracción del aceite usado mediante un hidrocarburo parafínico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono o una mezcla de varios de estos hidrocarburos, seguida de la separación de las fases de extracto y de refinado: a continuación se elimina del extracto, por ejemplo por separación, el hidrocarburo ligero que había servido para la extracción.

35 Esta extracción va ventajosamente precedida de un tratamiento por calentamiento que consiste en eliminar del aceite las fracciones ligeras que contenía, por ejemplo agua y gasolina, por calentamiento a una temperatura de destilación inferior a 200°C, por ejemplo 120 a 150°C. Otros pre-tratamientos conocidos son la decantación, la filtración, la centrifugación y la neutralización.

40 2) Destilación del extracto del que previamente se ha eliminado el hidrocarburo ligero de extracción, a fin de separar al menos una fracción de aceite lubricante destilado de un residuo de aceite lubricante no destilado.

3) Hidrogenación de la fracción destilada.

4) Tratamiento del residuo de destilación de la etapa (2) mediante un adsorbente, por ejemplo la alúmina, la bauxita, la sílice, una arcilla, una tierra activada o una sílice alúmina.

45 Desgraciadamente se ha podido comprobar que el tratamiento del residuo por un adsorbente se traduce en una pérdida de aceite, y por tanto una disminución del rendimiento del procedimiento. Además, la eliminación de estas cantidades importantes de adsorbente contaminado (por incineración la mayor parte de las veces) plantea problemas de medio ambiente.

50 Otro procedimiento de regeneración de los aceites usados utiliza un tratamiento por el ácido sulfúrico de las partes obtenidas durante la clarificación con disolvente o la destilación en vacío. Estas partes, de las que se han eliminado los lodos ácidos, se tratan a continuación sobre adsorbente.

55 En los dos procedimientos descritos se producen residuos (lodos ácidos, adsorbentes) cuya eliminación necesita tener en cuenta las limitaciones ecológicas relacionadas con la protección del medio ambiente. Esta eliminación, almacenamiento y tratamiento es por tanto costosa e incrementa los costes de los procedimientos actuales.

60 Además, estos tratamientos por adsorbentes y ácidos corren el riesgo de estar prohibidos en el futuro.

El depositante propone aquí un procedimiento y una instalación que no utilizan ácidos ni adsorbentes, por tanto con un rendimiento de recuperación de aceite superior para producir aceites de calidad

ES 2 169 748 T3

mejorada que cumplan las nuevas normas de calidad, es decir, aceites que pueden ser equivalentes a los obtenidos en refinería.

Además, este procedimiento simple, que necesita un mínimo de operaciones, puede adaptarse en las instalaciones existentes.

Por otra parte, por el documento FR-A-2.414.549 se conoce el modo de tratar aceites usados sometiendo a las etapas sucesivas siguientes: deshidratación, extracción con disolvente, calentamiento, destilación en vacío para producir aceites ligero y pesado (residuo), calentamiento del residuo, extracción con disolvente del residuo calentado para producir un aceite extraído, hidrotratamiento de los aceites ligero y extraído.

El documento FR-A-2.353.631 muestra asimismo el tratamiento de los aceites usados por deshidratación, destilación en vacío y extracción con disolvente de los aceites destilados, pero no se trata el residuo (fuel oil).

Más precisamente, la invención tiene por objeto un procedimiento para la purificación de la totalidad de un aceite usado que incluye las etapas de deshidratación, de destilación en vacío, de extracción con disolvente y de hidrotratamiento, procedimiento en el cual:

- el aceite usado deshidratado se destila directamente en vacío para producir un residuo y al menos una fracción de aceite destilado,
- el residuo de destilación en vacío se somete directamente a dicha extracción, a fin de obtener un aceite llamado clarificado y un residuo de extracción,
- la fracción o fracciones de aceite destilado y el aceite clarificado se someten a un tratamiento de estabilización por hidrotratamiento.

Se seguirá más fácilmente la descripción de la invención a partir del esquema del procedimiento y de la instalación, Figura 1.

La carga de aceite o aceites usados que se ha de tratar, de la que se han eliminado previamente partículas en suspensión por una filtración, por ejemplo con tamiz, se introduce en la zona de deshidratación 2.

Las técnicas de deshidratación son las utilizadas en casi todas las cadenas de regeneración de aceites.

Habitualmente, después de haber precalentado ventajosamente el aceite en un horno especialmente equipado, se efectúa una destilación dulce del aceite bruto con objeto de eliminar el agua (generalmente de 2 a 4 %).

Esta destilación se realiza a la presión atmosférica o en ligero vacío para no deteriorar los productos. La temperatura de destilación es inferior a 240°C, incluso inferior a 200°C, por ejemplo 120 a 180°C, o 120-150°C.

Se puede eliminar igualmente al menos una parte de la gasolina (1 a 2 %), de los disolventes, del glicol, ciertos derivados de aditivos. Estas fracciones ligeras eliminadas están simbolizadas por L en la Figura 1 y el agua por E. Estas fracciones L y el agua pueden evacuarse juntas o por separado.

El aceite deshidratado HD así obtenido se envía directamente a una zona de destilación en vacío 5, es decir, sin sufrir extracción con disolvente tal como en la técnica anterior.

Esta carga de aceite se pone a una temperatura elevada con objeto de hacerla sufrir un tratamiento térmico apropiado de modo que el aceite no se craquee térmicamente, sino que los aditivos dispersantes queden desestabilizados.

Por destilación en vacío se produce un residuo R y al menos una fracción de aceite destilado D (que puede así denominarse destilado en vacío).

La columna que se ha de destilar en vacío se regulará ventajosamente con vistas a obtener en cabeza una parte llamada gasóleo (GO), en trasiego lateral una o varias partes llamadas destilados en vacío y en fondo un residuo de destilación. Esta realización preferida se muestra en la Figura 1 con producción

ES 2 169 748 T3

de dos destilados en vacío.

La parte gasóleo recogida en la cabeza de la columna es muy rica en cloro y contiene metales, principalmente silicio. Su punto de ebullición final está comprendido entre 280 y 370°C.

5 Los destilados en vacío contienen muy pocos metales y cloro.

La fracción destilada podrá ser, por ejemplo, una fracción para husos (aceite ligero de viscosidad a 40°C próxima a $20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) y bases de aceite para motores tales como aceites SSU 100 a 600.

10 El residuo en vacío contiene la mayor parte de los metales y metaloides (del orden de 6.000-25.000 ppm por ejemplo) presentes en el aceite y esencialmente polímeros precipitados. Corresponde a un punto de ebullición inicial de 450 a 500°C.

15 El residuo en vacío obtenido se envía a una zona de extracción 9 donde es tratado con preferencia mediante un hidrocarburo parafínico que contiene 3 a 6 átomos de carbono o una mezcla de varios de estos hidrocarburos en estado líquido, a fin de extraer el aceite clarificado del residuo.

20 El tratamiento de extracción por el hidrocarburo parafínico líquido ligero se efectúa con preferencia entre 40°C y la temperatura crítica del hidrocarburo, a una presión suficiente para mantener este hidrocarburo en estado líquido. Con el propano, por ejemplo, la temperatura preferida está comprendida entre 45°C y la temperatura crítica del hidrocarburo. Se buscará obtener un gradiente de temperatura lo mayor posible en la zona de extracción. Es por esta razón por lo que la temperatura de entrada será poco elevada (inferior a 70°C y mejor inferior a 60°C). El gradiente de temperatura es preferentemente superior a 20°C y mejor de al menos 25°C. La relación volumétrica hidrocarburo líquido/aceite es de 2:1 a 30:1, con preferencia 5:1 a 15:1. El propano es el hidrocarburo preferido.

De manera general, el residuo debe enfriarse por tanto antes de introducirlo en la zona de extracción. No se calienta nunca entre la destilación en vacío y la extracción. Entonces se dice que se envía "directamente" a la extracción.

35 La puesta en contacto del residuo en vacío con el hidrocarburo parafínico ligero se realiza generalmente en continuo en una columna (extractor) a partir de la cual se trasiega por una parte en la cabeza una mezcla de hidrocarburo parafínico y de aceite clarificado y por otra parte en el pie un residuo R' de extracción que arrastra una parte de dicho hidrocarburo parafínico.

De manera ventajosa, la cantidad de disolvente (hidrocarburo parafínico) inyectada en el extractor se divide en dos partes iguales o desiguales. Una cantidad sirve para diluir la carga y para regular la temperatura de inyección de la mezcla, la otra parte, inyectada directamente en la columna, sirve para ajustar la temperatura del fondo de la columna e igualmente para continuar extrayendo el aceite contenido en el residuo.

45 Este procedimiento es muy eficaz debido a la disolución selectiva del aceite en el hidrocarburo parafínico y a la precipitación de un residuo extremadamente concentrado en el fondo de la columna. Este tratamiento es muy satisfactorio en el plano de la calidad y del rendimiento del aceite viscoso recuperado (Bright Stock; viscosidad a 100°C = 30×10^{-6} a $35 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$).

50 El hidrocarburo parafínico ligero se separa del aceite clarificado HC y puede reciclarse entonces hacia la zona de extracción. Por ejemplo, en una realización clásica en la que el disolvente se separa del aceite por vaporización de la mezcla de la cabeza de extractor se separa, por expansión y recalentamiento seguido de un arrastre a vapor, el hidrocarburo ligero del aceite clarificado. El hidrocarburo ligero es reciclado ventajosamente para una nueva extracción después del enfriamiento, compresión y condensación.

55 Según otra realización el disolvente se recupera en condiciones super-críticas como se describe en la patente FR-2.598.717 cuya enseñanza está incluida. En este caso la zona de extracción funciona a una presión supercrítica más elevada que en la primera realización ($P = 35$ ó $40-70$ bar en lugar de $30-40$ bar). La separación de las fases se obtiene entonces por calentamiento, sin vaporización ni condensación. El disolvente se recicla entonces a una presión super-crítica. La ventaja de estas condiciones supercríticas es eliminar las operaciones de vaporización y de condensación de los vapores necesarios en el caso de condiciones clásicas para recuperar el disolvente.

60 La mezcla del pie del extractor contiene la parte residuo precipitado en el hidrocarburo ligero. Esta

mezcla tiene una viscosidad bastante débil a causa de la cantidad de hidrocarburo ligero que contiene. Una vez retirado el hidrocarburo ligero su manipulación resulta muy delicada a causa de la elevada viscosidad. Para paliar este inconveniente el residuo de extracción que contiene el disolvente trasegado en el fondo del extractor puede mezclarse con un reductor de viscosidad. El conjunto después de la expansión se recalienta y separa al vapor, por ejemplo. El hidrocarburo ligero se recicla en la columna de extracción tras la compresión y condensación. El residuo del que se ha eliminado completamente el disolvente puede aprovecharse en forma de combustible o mezclarse con asfaltos.

La fracción o fracciones de aceite destilado y el aceite clarificado HC se envían (solos o en mezcla) a una zona de hidrotratamiento 12 donde se tratan con hidrógeno en presencia de al menos un catalizador para terminar de purificarlas y de mejorar sus calidades para un mejor aprovechamiento.

Este tratamiento permite obtener aceites lubricantes de acuerdo con las especificaciones sin tener que recurrir al tratamiento con la tierra y/o al tratamiento con el ácido sulfúrico. Estos aceites lubricantes tienen muy buena estabilidad térmica y buena estabilidad a la luz. El catalizador o catalizadores de hidrotratamiento tienen una duración de vida prolongada ya que los productos que han sufrido las operaciones de pre-tratamiento están bien purificados.

El catalizador es un catalizador de hidrotratamiento que contiene al menos un óxido o un sulfuro de al menos un metal del grupo VI y/o de al menos un metal del grupo VIII tal como el molibdeno, el tungsteno, el níquel, el cobalto, un soporte, por ejemplo la alúmina, la sílice alúmina o una zeolita.

Un catalizador preferido es un catalizador a base de sulfuros de níquel y de molibdeno soportados sobre alúmina.

Las condiciones operativas del hidrotratamiento son las siguientes:

- velocidad espacial: 0,1 a 10 volúmenes de carga líquida por volumen de catalizador y por hora,
- temperatura a la entrada en el reactor: entre 250 y 400°C, con preferencia entre 280 y 370°C,
- presión en el reactor: de 5 a 150 bar, con preferencia de 15 a 100 bar,
- ventajosamente reciclado H₂ puro: de 100 a 2000 Nm³/m³ de carga.

Como se han podido obtener en tratamientos precedentes destilados en vacío y una parte "Brigth Sotck" procedente del aceite clarificado bien purificados (los metales residuales son inferiores a 5 y 20 ppm respectivamente), el hidrotratamiento es de calidad.

Una destilación final permite, si es necesario, ajustar los puntos de corte.

La parte gasóleo obtenida al final de la destilación en vacío puede hidrotratarse igualmente a fin de eliminar el cloro y reducir el contenido de azufre. Se pueden mezclar muy ventajosamente la parte gasóleo con las fracciones ligeras L obtenidas en la deshidratación por destilación atmosférica.

Este hidrotratamiento se efectúa con preferencia con los catalizadores utilizados para el tratamiento del destilado o destilados en vacío y del aceite clarificado. Las calidades del gasóleo obtenidas al final de este hidrotratamiento permiten pasar con éxito todas las especificaciones y permiten la incorporación de esta parte al almacenamiento de carburante.

El tratamiento según la presente invención efectuado con el hidrotratamiento permite conservar un buen nivel de actividad del catalizador.

Al final del hidrotratamiento (eventualmente acompañado de una destilación de acabado) se obtiene, para cada una de las fracciones tratadas:

- el aceite o los aceites, a partir de la fracción (de las fracciones) de aceite destilado correspondientes,
- el "Brigth Sotck", a partir de la fracción de aceite clarificado,
- la mezcla de gas, hidrocarburos ligeros, que contiene hidrógeno de purga,
- eventualmente, una parte gasolina-gasóleo, a partir de la parte gasóleo y de las fracciones ligeras que contienen la gasolina.

Las calidades de aceites obtenidos cumplen las especificaciones exigidas. Presentan estabilidades térmicas y a la luz muy satisfactorias.

Se observa una pérdida de viscosidad muy débil con respecto a la carga de aceites usados y una baja alteración del punto de flujo en determinados casos.

El contenido de metales es inferior a 5 ppm y el contenido de cloro inferior a 5 ppm y la mayor parte de las veces indetectable.

El contenido de compuestos polinucleares aromáticos (PNA) es la mayor parte de las veces del orden del de los aceites de base obtenidos por hidrorrefinado (del orden de 0,2 - 0,5 % en peso), puede ser igual al de los aceites refinados con disolvente (por ejemplo furfural) es decir, alrededor del 1,5 % en peso.

La invención tiene igualmente por objeto una instalación para la puesta en práctica del procedimiento descrito, que comprende:

- una zona (2) de deshidratación provista de una canalización (1) de introducción de la carga de aceite usado, de una canalización (3) para la salida del agua y de una canalización (4) para la evacuación del aceite deshidratado,
- una canalización (4) que evacua de la zona (2) de deshidratación el aceite deshidratado y lo conduce directamente a la zona (5) de destilación en vacío,
- una zona (5) de destilación en vacío en la que desemboca la canalización (4) y provista de al menos una canalización (7) para la evacuación de la fracción o fracciones de aceite destilado y de al menos una canalización (8) para la evacuación del residuo en vacío,
- una zona (12) de hidrot ratamiento provista de al menos una canalización (7, 10, 13) para la introducción de la parte que se ha de tratar, de al menos una canalización para la evacuación de la parte tratada (16, 17), de al menos una canalización (14) para conducir el hidrógeno y de al menos una canalización (15) para la salida de los gases,
- una zona de extracción (9) provista de una canalización (18) para la introducción del disolvente, de una canalización (8) para conducir directamente el residuo de la zona (5) de destilación en vacío a la zona (9), de una canalización (11) para la evacuación del residuo de extracción y de una canalización (10) para la salida del aceite clarificado.

Ventajosamente, la instalación comprende como zona (2) una destilación atmosférica o en vacío ligero con separación de la fracción o fracciones ligeras L que contienen la gasolina por una canalización (13). Ventajosamente comprende también una canalización (6) para la evacuación de la parte gasóleo de la zona (5) de destilación en vacío.

Las fracciones gasóleo, aceite destilado, aceite clarificado pueden tratarse directamente en hidrot ratamiento en la zona (12) (representación de la Figura 1), quedando entendido que se tratan por separado. Ventajosamente se almacenarán por separado y se tratarán por hornada.

El hidrógeno se introduce en la zona (12) de hidrot ratamiento directamente en el reactor (tal como en la Figura 1), pero puede introducirse con la carga que se ha de tratar. La invención incluye esta posibilidad.

Sobre la canalización (8) de evacuación del residuo en vacío, se dispone ventajosamente un cambiador de calor para enfriar el residuo.

Tras la extracción, es decir al nivel de la zona (9), se dispone ventajosamente un medio para la separación del disolvente del aceite clarificado. Este medio es con preferencia un medio de vaporización. Se compone ventajosamente de al menos un descompresor, un medio de calentamiento y un dispositivo de arrastre al vapor (separador).

El disolvente recuperado pasa entonces con preferencia a un cambiador de calor, un compresor y un condensador antes de ser reciclado para la extracción por una canalización adecuada que une dicho medio de separación y la zona (9) de extracción.

En otro modo de realización se dispone a nivel de la zona (9) en condiciones supercríticas, un medio de calentamiento que permite separar el disolvente y una canalización para reciclar el disolvente hacia la

ES 2 169 748 T3

zona (9).

Ilustramos la presente invención tomando como ejemplo un aceite que ha sido deshidratado, cuyo análisis es el siguiente:

Características	Aceite deshidratado
Densidad a 15°C	0,892
Color ASTM D1500	8 +
Punto de flujo °C	- 18
Viscosidad a 40°C cSt	102,11
Viscosidad a 100°C cSt	11,7
Índice de viscosidad	102
Nitrógeno total ppm	587
Azufre % en peso	0,63
Cloro ppm	280
Carbono conradson % en peso	1,56
Cenizas sulfatadas % en peso	0,9
Fósforo ppm	530
Punto de inflamación vaso abierto °C	230
Índice de neutralización mg KOH/g	0,92
Metales (total) ppm	3.445
Ba ppm	10
Ca ppm	1.114
Mg ppm	324
B ppm	16
Zn ppm	739
P ppm	603
Fe ppm	110
Cr ppm	5
Al ppm	20
Cu ppm	18
Sn ppm	1
Pb ppm	319
V ppm	1
Mo ppm	3
Si ppm	31
Na ppm	129
Ni ppm	1
Ti ppm	1

* La viscosidad se expresa en cSt (centistocke) y $1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

El agua retirada en la destilación atmosférica representa el 4 % en peso de la carga y de la fracción ligera L 2,4 % en peso.

El aceite deshidratado (93,6 % de la carga) se envía a la unidad de destilación en vacío: en el ejemplo elegido hemos agrupado los dos destilados de los trasiegos laterales. Los destilados 1 + 2 corresponden a puntos de ebullición comprendidos entre 280°C y 565°C. Los destilados 1 + 2 se envían a la unidad de hidrotratamiento, el residuo en vacío se envía a la unidad de clarificación con disolvente (zona (9) de extracción). El análisis de los productos derivados de la destilación en vacío es en nuestro ejemplo el siguiente:

ES 2 169 748 T3

Características		Parte DSV (1 + 2)	Parte RSV
5	Masa volumétrica 15°C	0,8768	0,9302
	Color ASTM D1500	8	Negro
	Punto de flujo °C	- 9	- 15
	Viscosidad a 40°C cSt	49,39	959,5
	Viscosidad a 100°C cSt	7,12	55,96
10	Índice de viscosidad	101	111
	Nitrógeno total ppm	180	1.535
	Azufre % en peso	0,47	1,00
	Cloro ppm	45	830
	Fósforo ppm	15	1740
15	Carbono conradson % en peso	0,08	5
	Punto de inflamación vaso abierto °C	231	283
	Cenizas sulfatadas % en peso	0,005	3
	Sedimentos ppm	0,05	0,6
20	Índice de neutralización		
	Ácido total mg KOH/g	0,14	
	Ácido fuerte mg KOH/g	0	
	Base mg KOH/g	0,24	
	Metales (total) ppm	≈ 11	11.444
25	Ba ppm	< 1	30
	Ca ppm	< 1	3.711
	Mg ppm	< 1	1.077
	B ppm	< 1	51
	Zn ppm	< 1	2.462
30	P ppm	6	1.995
	Fe ppm	< 1	365
	Cr ppm	< 1	15
	Al ppm	< 1	64
	Cu ppm	< 1	49
35	Sn ppm	< 1	22
	Pb ppm	< 1	1060
	V ppm	< 1	2
	Mo ppm	< 1	7
	Si ppm	3	95
40	Na ppm	2	425
	Ni ppm	< 1	2
	Ti ppm	< 1	2

* 1 cSt = 10⁻⁶ m²/s;

45 La parte del fondo (residuo en vacío) obtenida durante la destilación en vacío se envía a la unidad de extracción con disolvente.

Las condiciones operativas aplicadas durante esta operación son las siguientes:

50 Relación total disolvente aceite: 8/1
Hidrocarburo ligero: propano
Temperatura cabeza de extractor: 85°C
Temperatura pie de extractor: 55°C
55 Presión: 39 bar

Tras esta extracción, el hidrocarburo ligero se separa del residuo por vaporización. El residuo obtenido se "funde" (mezclado con el aceite deshidratado o con un hidrocarburo reductor de viscosidad) y puede utilizarse como combustible o utilizarse como aglutinante en los asfaltos de carretera.

60 El aceite clarificado se separa del hidrocarburo ligero por vaporización para dar la parte Bright Stock (B.S.).

ES 2 169 748 T3

	Características	RSV	B.S. clarificado en C3
5	Masa volumétrica 15°C	0,9302	0,895
	Color ASTM D1500	Negro	8 +
	Punto de flujo °C	- 15	- 9
	Viscosidad a 40°C cSt	959,5	377
10	Viscosidad a 100°C cSt	55,96	25,40
	Viscosidad a 150°C cSt		
	Índice de viscosidad	111	89
	Nitrógeno total ppm	1.535	375
	Azufre % en peso	1,00	0,786
15	Cloro ppm	830	20
	Fósforo ppm	1.740	15
	Carbono conradson % en peso	5	0,60
	Punto de inflamación vaso abierto °C	283	332
	Cenizas sulfatadas % en peso	3	< 0,005
20	Sedimentos ppm	0,6	< 0,05
	Índice de neutralización		
	Ácido total mg KOH/g		0,3
	Ácido fuerte mg KOH/g		0,0
25	Base mg KOH/g		0,55
	Metales (total) ppm	11.444	≈ 19
	Ba ppm	30	< 1
	Ca ppm	3.711	1
	Mg ppm	1.077	< 1
30	B ppm	51	1
	Zn ppm	2.462	1
	P ppm	1.995	< 1
	Fe ppm	365	< 1
	Cr ppm	15	< 1
35	Al ppm	64	< 1
	Cu ppm	59	< 1
	Sn ppm	22	6
	Pb ppm	1.060	< 1
	V ppm	2	< 1
40	Mo ppm	7	< 1
	Si ppm	95	7
	Na ppm	425	3
	Ni ppm	2	< 1
45	Ti ppm	2	< 1

* 1 cSt = 10^{-6} m²/s;

La mezcla de los destilados en vacío 1 + 2 y el aceite (Bright Stock) se envían respectivamente (por separado) a la unidad de hidrotratamiento sobre un catalizador que contiene sulfuro de níquel, sulfuro de molibdeno y un soporte alúmina.

Las condiciones operativas son las siguientes:

Temperatura: 300/280°C
 Presión parcial de hidrógeno: 50 bar
 Tiempo de estancia: 1 hora
 Reciclado de hidrógeno: 380 Nm³/m³ de carga

Las calidades de los productos obtenidos al final de este hidrotratamiento se comparan con las de cargas respectivas en la tabla siguiente:

ES 2 169 748 T3

Características	Parte DSV (1 + 2)	Parte DSV (1 + 2) hidrogenada	Parte B.S.	Parte B.S. hidrogenada
Masa volumétrica 15°C	0,8768	0,872	0,895	0,893
Color ASTM D1500	8 -	1 -	8 +	2,5
Punto de flujo °C	- 9	- 6	- 9	- 6
Viscosidad a 40°C cSt	49,39	47,39	377	373,48
Viscosidad a 100°C cSt	7,12	7,00	25,40	25,10
Índice de viscosidad	101	104	89	88
Nitrógeno total ppm	180	65	375	217
Azufre % en peso	0,47	0,182	0,786	0,443
Cloro ppm	45	0	20	0
Fósforo ppm	15	0	15	0
Carbono conradson % en peso	0,08	0,014	0,60	0,39
Punto de inflamación °C vaso abierto	231	220	332	309
Índice de neutralización				
Ácido (total) KOH/g mg	0,14	0,06	0,3	0,02
Ácido fuerte KOH/g mg	0,0	0,0	0,0	0,0
Base KOH/g mg	0,24	0,13	0,55	0,36
Policíclicos aromáticos % en peso		< 0,5		< 0,5
Metales (total) ppm	11	1	19	1
Ba ppm	0	0	0	0
Ca ppm	0	0	1	0
Mg ppm	0	0	0	0
B ppm	0	0	1	0
Zn ppm	0	0	1	0
P ppm	6	0	0	0
Fe ppm	0	0	0	0
Cr ppm	0	0	0	0
Al ppm	0	0	0	0
Cu ppm	0	0	0	0
Sn ppm	0	0	6	0
Pb ppm	0	0	0	0
V ppm	0	0	0	0
Mo ppm	0	0	0	0
Si ppm	3	0	7	1
Na ppm	2	1	3	0
Ni ppm	0	0	0	0
Ti ppm	0	0	0	0

* 1 cSt = 10⁻⁶ m²/s;

Los productos obtenidos al final del hidrotratamiento se caracterizan por una disminución del contenido de aromáticos pesados, una disminución importante del contenido de azufre y por una eliminación total del cloro y de los metales. El índice de viscosidad de estas bases de aceites se mantiene o mejora, la estabilidad en presencia de calor o de luz es muy buena.

5

La unidad de extracción está por tanto muy bien adaptada para tratar la parte residuo en vacío y además necesita una inversión dividida por tres en comparación con la inversión de una instalación de clarificación del aceite total después de deshidratación, puesto que la capacidad de la unidad se reduce a una tercera parte aproximadamente de la necesitada en la técnica anterior.

10

Se ha podido observar que una extracción del aceite después de deshidratación no permite obtener una calidad de aceite tan buena: los metales contenidos en el aceite clarificado están en cantidad superior a 300 ppm.

15

Se puede anticipar entonces que la extracción es tanto mejor cuando el medio tratado está concentrado en metales y en moléculas pesadas.

20

Las moléculas que contienen los metales (las impurezas) precipitan fácilmente en el medio disolvente, la concentración elevada en metales (aditivos degradados) permite tener micelas insolubles que van a ir aumentando a la medida de su tiempo de estancia en la columna y por diferencia de densidad caer al fondo del extractor.

25

La presente invención, que ha puesto de manifiesto y explotado este efecto, permite aprovechar al máximo todos los productos contenidos en el aceite usado recogido. El rendimiento en productos aprovechables es próximo al 99% en comparación con la cantidad de hidrocarburo contenida en el aceite recogido. No hay productos líquidos o sólidos que incinerar como es el caso en todos los demás procedimientos. El residuo que sale de la extracción es aprovechable por sí mismo.

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de la totalidad de un aceite usado que incluye las etapas de deshidratación, de destilación en vacío, de extracción con disolvente y de hidrotratamiento, procedimiento **caracterizado** porque:
 - el aceite usado deshidratado se destila directamente en vacío para producir un residuo y al menos una fracción de aceite destilado,
 - el residuo de destilación en vacío se somete directamente a dicha extracción, a fin de obtener un aceite llamado clarificado y un residuo de extracción,
 - la fracción o fracciones de aceite destilado y el aceite clarificado se someten a un tratamiento de estabilización por hidrotratamiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los aceites usados se deshidratan por destilación atmosférica a una temperatura inferior a 240°C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el residuo de destilación en vacío presenta un punto de ebullición inicial comprendido entre 450 y 500°C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la destilación en vacío produce una parte llamada gasóleo de punto de ebullición final comprendido entre 280 y 370°C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la extracción se efectúa mediante al menos un hidrocarburo parafínico que contiene 3 a 6 átomos de carbono a una temperatura comprendida entre 40°C y la temperatura crítica del hidrocarburo, bajo una presión suficiente para mantener el hidrocarburo en estado líquido y con una relación volumétrica hidrocarburo/aceite de 2:1 y 30:1.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la extracción se efectúa con propano.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la fracción obtenida de la extracción que contiene el aceite clarificado que contiene igualmente disolvente se somete a una vaporización a fin de separar el disolvente que se recicla en extracción.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el disolvente se separa del aceite clarificado en condiciones supercríticas y se recicla en extracción a una presión supercrítica.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el residuo de extracción se mezcla con un reductor de viscosidad.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la parte o partes gasóleo se somete igualmente a un hidrotratamiento.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el hidrotratamiento tiene lugar bajo hidrógeno, en presencia de un catalizador que tiene un soporte y contiene al menos un óxido o un sulfuro de al menos un metal del grupo VI y/o de al menos un metal del grupo VIII, a una temperatura de 250-400°C, una presión de 5-150 bar, una velocidad espacial de 0,1-10 h⁻¹.
12. Instalación para la puesta en práctica del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:
 - una zona (2) de deshidratación provista de una canalización (1) de introducción de la carga de aceite usado, de una canalización (3) para la salida del agua y de una canalización (4) para la evacuación del aceite deshidratado,
 - una zona (5) de destilación en vacío en la que desemboca la canalización (4) y provista de al menos una canalización (7) para la evacuación de la fracción o fracciones de aceite destilado y de al menos una canalización (8) para la evacuación del residuo en vacío,
 - una zona (12) de hidrotratamiento provista de al menos una canalización (7, 10, 13) para la introducción de la parte que se ha de tratar, de al menos una canalización para la evacuación de la parte tratada (16, 17), de al menos una canalización (14) para conducir el hidrógeno y de al menos una canalización (15) para la salida de los gases,

ES 2 169 748 T3

· una zona (9) de extracción con disolvente,
estando caracterizada dicha instalación porque:

· una canalización (4) evacua de la zona (2) de deshidratación el aceite deshidratado y lo conduce
directamente a la zona (5) de destilación en vacío,

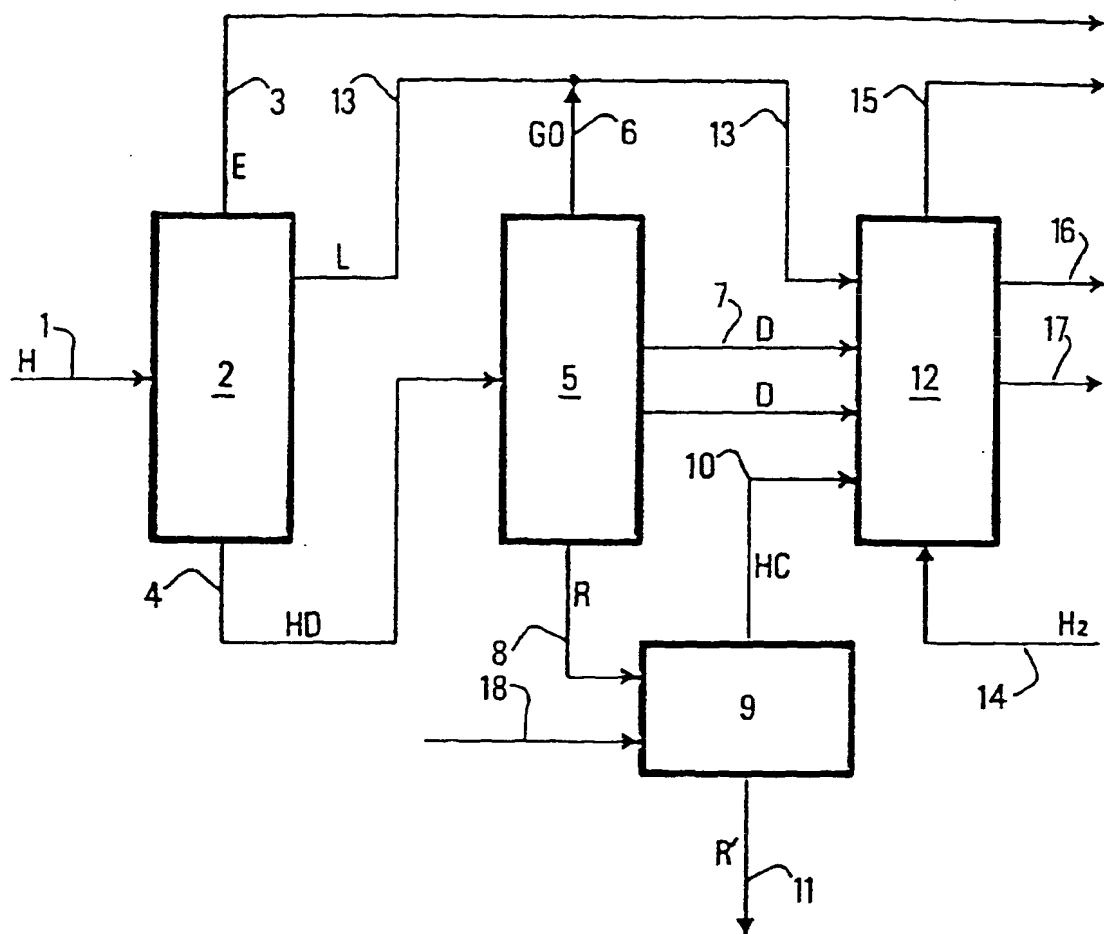
· la zona de extracción (9) está provista de una canalización (18) para la introducción del disolvente,
de una canalización (8) para conducir directamente el residuo de la zona (5) de destilación en
vacío a la zona (9), de una canalización (11) para la evacuación del residuo de extracción y de una
canalización (10) para la salida del aceite clarificado.

13. Instalación según la reivindicación 12, caracterizada porque la zona 2 de deshidratación por
destilación está provista de una canalización (13) para la salida de la fracción ligera que contiene la
gasolina y porque una canalización (6) evacua de la zona (5) de destilación en vacío la parte gasóleo.

14. Instalación según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizada porque, al nivel de la zona
(9), se dispone un medio para la separación del disolvente del aceite clarificado y una canalización de
reciclado del disolvente une dicho medio de separación y la zona (9) de extracción.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE)
y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la
aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a
España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en
la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como
tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada
reserva.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)